

⑬ Int. Cl.

G 02 F 1/35  
C 08 F 38/00

識別記号

5 0 4  
M P U

庁内整理番号

7348-2H  
8416-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 有機非線形光学材料及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-2599

⑰ 出 願 平1(1989)1月9日

⑱ 発 明 者 赤 木 与 志 郎 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内  
⑱ 発 明 者 石 野 真 理 子 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内  
⑱ 発 明 者 井 上 敦 央 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内  
⑱ 発 明 者 中 嶋 義 晴 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内  
⑲ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
⑳ 代 理 人 弁理士 杉山 毅 至 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

有機非線形光学材料及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 固有重合によって結晶性高分子となりうる固有重合性脂肪族ジアセチレン化合物薄膜上に、 $\pi$ -電子共役系であるベンゼン環を骨格とし両端に電子供与基および電子受容基を各々有する分子の層を積層してなることを特徴とする有機非線形光学材料。

2. 固有重合によって結晶性高分子となりうる固有重合性脂肪族ジアセチレン化合物薄膜上に、 $\pi$ -電子共役系であるベンゼン環を骨格とし、両端に電子供与基および電子受容基を各々有する分子の層を真空蒸着法で形成することを特徴とする有機非線形光学材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、

有機非線形光学材料に関するものである。

従来、有機非線形光学材料は、

＜従来の技術＞

非線形光学材料として、 $\pi$ -電子共役系を介して電子供与基と電子受容基を有する有機化合物は、無機化合物と比べて非常に大きい非線形光学特性を示すこと、又、有機化合物は比較的自由的な分子設計の可能性を有している点でも注目されている。

しかし、この非線形光学材料を実用デバイスとして使用し、第2高調波発生などの非線形光学特性を大きく発生させるためには、これら有機分子を配向・結晶化させることが重要である。配向有

機薄膜形成法としては従来LB法(ラングミュア・ブロッジェット法)が知られている。同方法は水面上へ、一方に親水基を有し、他方に疎水基を持つ有機分子を単分子状に展開し、有機分子が水面上に垂直に立った状態で、適当な基板上に累積することを特徴とするものであり、通常は有機分子軸が基板に垂直方向に配向した薄膜を得ることが

可能である。しかし、LB法を用いて配向させる制約がある。まず、同方法を用いて配

向を効果的に発現させるためには用いられる有機分子が長鎖アルキル基を骨格とし、両端の親水基と疎水基がバランスよく釣り合うように設計、合成されたものでなければならないこと、又、長鎖アルキル基は数10 Åに及んでいるため両端における構造的相関が弱くなることが避けられない。又、工程が湿式法であるために材料的にも制約が伴うこと、単分子形成であるために所定の厚さにするには多大な時間がかかるということも無視しえない。

L B法の他の薄膜形成法として真空蒸着法がある。同法は乾式法であり、近年有機化合物の薄膜形成法として一般的な方法となりつつある。ところがこの真空蒸着法では一般に分子の配向性を制御することは容易ではない。これはIV族半導体、化合物半導体、もしくは一般の無機化合物の時のように結晶構造、格子定数の似かよった薄膜形成用基板と被膜物質の組みあわせを選ぶことができないという事情によるところが大きい。

これを解決するために基板として一軸延伸配向

相重合性脂肪族ジアセチレン化合物薄膜上に、 $\pi$ -電子共役系であるベンゼン環を骨格とし両端に電子供与基および電子受容基を各々有する分子の層を積層してなる有機非線形光学材料、及び

- (2) 固相重合によって結晶性高分子となりうる固相重合性脂肪族ジアセチレン化合物薄膜上に、 $\pi$ -電子共役系であるベンゼン環を骨格とし、両端に電子供与基および電子受容基を各々有する分子の層を真空蒸着法で形成供与基および電子受容基を各々有する分子の層を真空蒸着法で形成する有機非線形光学材料の製造方法から構成される。

#### 〈作 用〉

すなわち本発明では、基板として結晶化度の高い薄膜が得られる固相重合性脂肪族ジアセチレン化合物を用い、蒸着分子として上記 $\pi$ -電子共役

性のポリエステルフィルム等を用いることにより被蒸着有機分子の配向を規制する方法があるが、配向度は低い。

#### 〈発明が解決しようとする課題〉

前項で述べたように従来技術ではL B法、真空蒸着法のいずれの薄膜形成法であっても、良質の結晶性薄膜を形成するに際する共通する問題点として、薄膜を形成するのに必要な基板を得がたいということが挙げられる。本発明の目的は、実用的な薄膜形成手段である真空蒸着法を用い、蒸着用基板として化学的性質、幾何学的形状が大きく異なる無機化合物から成る基板ではなく、被蒸着有機分子と親和力が高くかつ結晶性の高い高配向性有機高分子材料から成る基板を用いることにより、被蒸着有機分子が高度に配向した、非線形性の大きな薄膜有機非線形光学材料を提供することにある。

#### 〈課題を解決するための手段〉

上記目的を実現するため本発明は、

- (1) 固相重合によって結晶性高分子となりうる固

供しうることを思いだした。

固相重合性脂肪族ジアセチレン化合物から成る薄膜を基板として用いることにより、蒸着分子の配向方向を規定することができるが、ラングミュア・プロジェット法が基板の垂直方向に分子が配向するのとは異なり、本発明によれば基板として用いる脂肪族ジアセチレン化合物の側鎖に用いる官能基により制御しうる可能性をも有するものである。

本発明における固相重合性脂肪族ジアセチレン化合物とはジアセチレン基の両端に脂肪族官能基を有しており熱あるいは光、特に紫外線下で固相にて容易に重合し、かつ結晶を形成するものを指す。ジアセチレン化合物の重合速度等の反応性は一般に側鎖官能基の種類、サイズによって規定される事が知られているが一方結晶性は側鎖官能基の化学的性質に依存するとされている。脂肪族ジ

アセチレン化合物は、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})-\text{CH}_3$ の形式で表され、Rは、 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{49}$ 、 $\text{C}_{26}\text{H}_{53}$ 、 $\text{C}_{28}\text{H}_{57}$ 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{61}$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{65}$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{69}$ 、 $\text{C}_{36}\text{H}_{73}$ 、 $\text{C}_{38}\text{H}_{77}$ 、 $\text{C}_{40}\text{H}_{81}$ 、 $\text{C}_{42}\text{H}_{85}$ 、 $\text{C}_{44}\text{H}_{89}$ 、 $\text{C}_{46}\text{H}_{93}$ 、 $\text{C}_{48}\text{H}_{97}$ 、 $\text{C}_{50}\text{H}_{101}$ 、 $\text{C}_{52}\text{H}_{105}$ 、 $\text{C}_{54}\text{H}_{109}$ 、 $\text{C}_{56}\text{H}_{113}$ 、 $\text{C}_{58}\text{H}_{117}$ 、 $\text{C}_{60}\text{H}_{121}$ 、 $\text{C}_{62}\text{H}_{125}$ 、 $\text{C}_{64}\text{H}_{129}$ 、 $\text{C}_{66}\text{H}_{133}$ 、 $\text{C}_{68}\text{H}_{137}$ 、 $\text{C}_{70}\text{H}_{141}$ 、 $\text{C}_{72}\text{H}_{145}$ 、 $\text{C}_{74}\text{H}_{149}$ 、 $\text{C}_{76}\text{H}_{153}$ 、 $\text{C}_{78}\text{H}_{157}$ 、 $\text{C}_{80}\text{H}_{161}$ 、 $\text{C}_{82}\text{H}_{165}$ 、 $\text{C}_{84}\text{H}_{169}$ 、 $\text{C}_{86}\text{H}_{173}$ 、 $\text{C}_{88}\text{H}_{177}$ 、 $\text{C}_{90}\text{H}_{181}$ 、 $\text{C}_{92}\text{H}_{185}$ 、 $\text{C}_{94}\text{H}_{189}$ 、 $\text{C}_{96}\text{H}_{193}$ 、 $\text{C}_{98}\text{H}_{197}$ 、 $\text{C}_{100}\text{H}_{201}$ 、 $\text{C}_{102}\text{H}_{205}$ 、 $\text{C}_{104}\text{H}_{209}$ 、 $\text{C}_{106}\text{H}_{213}$ 、 $\text{C}_{108}\text{H}_{217}$ 、 $\text{C}_{110}\text{H}_{221}$ 、 $\text{C}_{112}\text{H}_{225}$ 、 $\text{C}_{114}\text{H}_{229}$ 、 $\text{C}_{116}\text{H}_{233}$ 、 $\text{C}_{118}\text{H}_{237}$ 、 $\text{C}_{120}\text{H}_{241}$ 、 $\text{C}_{122}\text{H}_{245}$ 、 $\text{C}_{124}\text{H}_{249}$ 、 $\text{C}_{126}\text{H}_{253}$ 、 $\text{C}_{128}\text{H}_{257}$ 、 $\text{C}_{130}\text{H}_{261}$ 、 $\text{C}_{132}\text{H}_{265}$ 、 $\text{C}_{134}\text{H}_{269}$ 、 $\text{C}_{136}\text{H}_{273}$ 、 $\text{C}_{138}\text{H}_{277}$ 、 $\text{C}_{140}\text{H}_{281}$ 、 $\text{C}_{142}\text{H}_{285}$ 、 $\text{C}_{144}\text{H}_{289}$ 、 $\text{C}_{146}\text{H}_{293}$ 、 $\text{C}_{148}\text{H}_{297}$ 、 $\text{C}_{150}\text{H}_{301}$ 、 $\text{C}_{152}\text{H}_{305}$ 、 $\text{C}_{154}\text{H}_{309}$ 、 $\text{C}_{156}\text{H}_{313}$ 、 $\text{C}_{158}\text{H}_{317}$ 、 $\text{C}_{160}\text{H}_{321}$ 、 $\text{C}_{162}\text{H}_{325}$ 、 $\text{C}_{164}\text{H}_{329}$ 、 $\text{C}_{166}\text{H}_{333}$ 、 $\text{C}_{168}\text{H}_{337}$ 、 $\text{C}_{170}\text{H}_{341}$ 、 $\text{C}_{172}\text{H}_{345}$ 、 $\text{C}_{174}\text{H}_{349}$ 、 $\text{C}_{176}\text{H}_{353}$ 、 $\text{C}_{178}\text{H}_{357}$ 、 $\text{C}_{180}\text{H}_{361}$ 、 $\text{C}_{182}\text{H}_{365}$ 、 $\text{C}_{184}\text{H}_{369}$ 、 $\text{C}_{186}\text{H}_{373}$ 、 $\text{C}_{188}\text{H}_{377}$ 、 $\text{C}_{190}\text{H}_{381}$ 、 $\text{C}_{192}\text{H}_{385}$ 、 $\text{C}_{194}\text{H}_{389}$ 、 $\text{C}_{196}\text{H}_{393}$ 、 $\text{C}_{198}\text{H}_{397}$ 、 $\text{C}_{200}\text{H}_{401}$ 、 $\text{C}_{202}\text{H}_{405}$ 、 $\text{C}_{204}\text{H}_{409}$ 、 $\text{C}_{206}\text{H}_{413}$ 、 $\text{C}_{208}\text{H}_{417}$ 、 $\text{C}_{210}\text{H}_{421}$ 、 $\text{C}_{212}\text{H}_{425}$ 、 $\text{C}_{214}\text{H}_{429}$ 、 $\text{C}_{216}\text{H}_{433}$ 、 $\text{C}_{218}\text{H}_{437}$ 、 $\text{C}_{220}\text{H}_{441}$ 、 $\text{C}_{222}\text{H}_{445}$ 、 $\text{C}_{224}\text{H}_{449}$ 、 $\text{C}_{226}\text{H}_{453}$ 、 $\text{C}_{228}\text{H}_{457}$ 、 $\text{C}_{230}\text{H}_{461}$ 、 $\text{C}_{232}\text{H}_{465}$ 、 $\text{C}_{234}\text{H}_{469}$ 、 $\text{C}_{236}\text{H}_{473}$ 、 $\text{C}_{238}\text{H}_{477}$ 、 $\text{C}_{240}\text{H}_{481}$ 、 $\text{C}_{242}\text{H}_{485}$ 、 $\text{C}_{244}\text{H}_{489}$ 、 $\text{C}_{246}\text{H}_{493}$ 、 $\text{C}_{248}\text{H}_{497}$ 、 $\text{C}_{250}\text{H}_{501}$ 、 $\text{C}_{252}\text{H}_{505}$ 、 $\text{C}_{254}\text{H}_{509}$ 、 $\text{C}_{256}\text{H}_{513}$ 、 $\text{C}_{258}\text{H}_{517}$ 、 $\text{C}_{260}\text{H}_{521}$ 、 $\text{C}_{262}\text{H}_{525}$ 、 $\text{C}_{264}\text{H}_{529}$ 、 $\text{C}_{266}\text{H}_{533}$ 、 $\text{C}_{268}\text{H}_{537}$ 、 $\text{C}_{270}\text{H}_{541}$ 、 $\text{C}_{272}\text{H}_{545}$ 、 $\text{C}_{274}\text{H}_{549}$ 、 $\text{C}_{276}\text{H}_{553}$ 、 $\text{C}_{278}\text{H}_{557}$ 、 $\text{C}_{280}\text{H}_{561}$ 、 $\text{C}_{282}\text{H}_{565}$ 、 $\text{C}_{284}\text{H}_{569}$ 、 $\text{C}_{286}\text{H}_{573}$ 、 $\text{C}_{288}\text{H}_{577}$ 、 $\text{C}_{290}\text{H}_{581}$ 、 $\text{C}_{292}\text{H}_{585}$ 、 $\text{C}_{294}\text{H}_{589}$ 、 $\text{C}_{296}\text{H}_{593}$ 、 $\text{C}_{298}\text{H}_{597}$ 、 $\text{C}_{300}\text{H}_{601}$ 、 $\text{C}_{302}\text{H}_{605}$ 、 $\text{C}_{304}\text{H}_{609}$ 、 $\text{C}_{306}\text{H}_{613}$ 、 $\text{C}_{308}\text{H}_{617}$ 、 $\text{C}_{310}\text{H}_{621}$ 、 $\text{C}_{312}\text{H}_{625}$ 、 $\text{C}_{314}\text{H}_{629}$ 、 $\text{C}_{316}\text{H}_{633}$ 、 $\text{C}_{318}\text{H}_{637}$ 、 $\text{C}_{320}\text{H}_{641}$ 、 $\text{C}_{322}\text{H}_{645}$ 、 $\text{C}_{324}\text{H}_{649}$ 、 $\text{C}_{326}\text{H}_{653}$ 、 $\text{C}_{328}\text{H}_{657}$ 、 $\text{C}_{330}\text{H}_{661}$ 、 $\text{C}_{332}\text{H}_{665}$ 、 $\text{C}_{334}\text{H}_{669}$ 、 $\text{C}_{336}\text{H}_{673}$ 、 $\text{C}_{338}\text{H}_{677}$ 、 $\text{C}_{340}\text{H}_{681}$ 、 $\text{C}_{342}\text{H}_{685}$ 、 $\text{C}_{344}\text{H}_{689}$ 、 $\text{C}_{346}\text{H}_{693}$ 、 $\text{C}_{348}\text{H}_{697}$ 、 $\text{C}_{350}\text{H}_{701}$ 、 $\text{C}_{352}\text{H}_{705}$ 、 $\text{C}_{354}\text{H}_{709}$ 、 $\text{C}_{356}\text{H}_{713}$ 、 $\text{C}_{358}\text{H}_{717}$ 、 $\text{C}_{360}\text{H}_{721}$ 、 $\text{C}_{362}\text{H}_{725}$ 、 $\text{C}_{364}\text{H}_{729}$ 、 $\text{C}_{366}\text{H}_{733}$ 、 $\text{C}_{368}\text{H}_{737}$ 、 $\text{C}_{370}\text{H}_{741}$ 、 $\text{C}_{372}\text{H}_{745}$ 、 $\text{C}_{374}\text{H}_{749}$ 、 $\text{C}_{376}\text{H}_{753}$ 、 $\text{C}_{378}\text{H}_{757}$ 、 $\text{C}_{380}\text{H}_{761}$ 、 $\text{C}_{382}\text{H}_{765}$ 、 $\text{C}_{384}\text{H}_{769}$ 、 $\text{C}_{386}\text{H}_{773}$ 、 $\text{C}_{388}\text{H}_{777}$ 、 $\text{C}_{390}\text{H}_{781}$ 、 $\text{C}_{392}\text{H}_{785}$ 、 $\text{C}_{394}\text{H}_{789}$ 、 $\text{C}_{396}\text{H}_{793}$ 、 $\text{C}_{398}\text{H}_{797}$ 、 $\text{C}_{400}\text{H}_{801}$ 、 $\text{C}_{402}\text{H}_{805}$ 、 $\text{C}_{404}\text{H}_{809}$ 、 $\text{C}_{406}\text{H}_{813}$ 、 $\text{C}_{408}\text{H}_{817}$ 、 $\text{C}_{410}\text{H}_{821}$ 、 $\text{C}_{412}\text{H}_{825}$ 、 $\text{C}_{414}\text{H}_{829}$ 、 $\text{C}_{416}\text{H}_{833}$ 、 $\text{C}_{418}\text{H}_{837}$ 、 $\text{C}_{420}\text{H}_{841}$ 、 $\text{C}_{422}\text{H}_{845}$ 、 $\text{C}_{424}\text{H}_{849}$ 、 $\text{C}_{426}\text{H}_{853}$ 、 $\text{C}_{428}\text{H}_{857}$ 、 $\text{C}_{430}\text{H}_{861}$ 、 $\text{C}_{432}\text{H}_{865}$ 、 $\text{C}_{434}\text{H}_{869}$ 、 $\text{C}_{436}\text{H}_{873}$ 、 $\text{C}_{438}\text{H}_{877}$ 、 $\text{C}_{440}\text{H}_{881}$ 、 $\text{C}_{442}\text{H}_{885}$ 、 $\text{C}_{444}\text{H}_{889}$ 、 $\text{C}_{446}\text{H}_{893}$ 、 $\text{C}_{448}\text{H}_{897}$ 、 $\text{C}_{450}\text{H}_{901}$ 、 $\text{C}_{452}\text{H}_{905}$ 、 $\text{C}_{454}\text{H}_{909}$ 、 $\text{C}_{456}\text{H}_{913}$ 、 $\text{C}_{458}\text{H}_{917}$ 、 $\text{C}_{460}\text{H}_{921}$ 、 $\text{C}_{462}\text{H}_{925}$ 、 $\text{C}_{464}\text{H}_{929}$ 、 $\text{C}_{466}\text{H}_{933}$ 、 $\text{C}_{468}\text{H}_{937}$ 、 $\text{C}_{470}\text{H}_{941}$ 、 $\text{C}_{472}\text{H}_{945}$ 、 $\text{C}_{474}\text{H}_{949}$ 、 $\text{C}_{476}\text{H}_{953}$ 、 $\text{C}_{478}\text{H}_{957}$ 、 $\text{C}_{480}\text{H}_{961}$ 、 $\text{C}_{482}\text{H}_{965}$ 、 $\text{C}_{484}\text{H}_{969}$ 、 $\text{C}_{486}\text{H}_{973}$ 、 $\text{C}_{488}\text{H}_{977}$ 、 $\text{C}_{490}\text{H}_{981}$ 、 $\text{C}_{492}\text{H}_{985}$ 、 $\text{C}_{494}\text{H}_{989}$ 、 $\text{C}_{496}\text{H}_{993}$ 、 $\text{C}_{498}\text{H}_{997}$ 、 $\text{C}_{500}\text{H}_{1001}$ 、 $\text{C}_{502}\text{H}_{1005}$ 、 $\text{C}_{504}\text{H}_{1009}$ 、 $\text{C}_{506}\text{H}_{1013}$ 、 $\text{C}_{508}\text{H}_{1017}$ 、 $\text{C}_{510}\text{H}_{1021}$ 、 $\text{C}_{512}\text{H}_{1025}$ 、 $\text{C}_{514}\text{H}_{1029}$ 、 $\text{C}_{516}\text{H}_{1033}$ 、 $\text{C}_{518}\text{H}_{1037}$ 、 $\text{C}_{520}\text{H}_{1041}$ 、 $\text{C}_{522}\text{H}_{1045}$ 、 $\text{C}_{524}\text{H}_{1049}$ 、 $\text{C}_{526}\text{H}_{1053}$ 、 $\text{C}_{528}\text{H}_{1057}$ 、 $\text{C}_{530}\text{H}_{1061}$ 、 $\text{C}_{532}\text{H}_{1065}$ 、 $\text{C}_{534}\text{H}_{1069}$ 、 $\text{C}_{536}\text{H}_{1073}$ 、 $\text{C}_{538}\text{H}_{1077}$ 、 $\text{C}_{540}\text{H}_{1081}$ 、 $\text{C}_{542}\text{H}_{1085}$ 、 $\text{C}_{544}\text{H}_{1089}$ 、 $\text{C}_{546}\text{H}_{1093}$ 、 $\text{C}_{548}\text{H}_{1097}$ 、 $\text{C}_{550}\text{H}_{1101}$ 、 $\text{C}_{552}\text{H}_{1105}$ 、 $\text{C}_{554}\text{H}_{1109}$ 、 $\text{C}_{556}\text{H}_{1113}$ 、 $\text{C}_{558}\text{H}_{1117}$ 、 $\text{C}_{560}\text{H}_{1121}$ 、 $\text{C}_{562}\text{H}_{1125}$ 、 $\text{C}_{564}\text{H}_{1129}$ 、 $\text{C}_{566}\text{H}_{1133}$ 、 $\text{C}_{568}\text{H}_{1137}$ 、 $\text{C}_{570}\text{H}_{1141}$ 、 $\text{C}_{572}\text{H}_{1145}$ 、 $\text{C}_{574}\text{H}_{1149}$ 、 $\text{C}_{576}\text{H}_{1153}$ 、 $\text{C}_{578}\text{H}_{1157}$ 、 $\text{C}_{580}\text{H}_{1161}$ 、 $\text{C}_{582}\text{H}_{1165}$ 、 $\text{C}_{584}\text{H}_{1169}$ 、 $\text{C}_{586}\text{H}_{1173}$ 、 $\text{C}_{588}\text{H}_{1177}$ 、 $\text{C}_{590}\text{H}_{1181}$ 、 $\text{C}_{592}\text{H}_{1185}$ 、 $\text{C}_{594}\text{H}_{1189}$ 、 $\text{C}_{596}\text{H}_{1193}$ 、 $\text{C}_{598}\text{H}_{1197}$ 、 $\text{C}_{600}\text{H}_{1201}$ 、 $\text{C}_{602}\text{H}_{1205}$ 、 $\text{C}_{604}\text{H}_{1209}$ 、 $\text{C}_{606}\text{H}_{1213}$ 、 $\text{C}_{608}\text{H}_{1217}$ 、 $\text{C}_{610}\text{H}_{1221}$ 、 $\text{C}_{612}\text{H}_{1225}$ 、 $\text{C}_{614}\text{H}_{1229}$ 、 $\text{C}_{616}\text{H}_{1233}$ 、 $\text{C}_{618}\text{H}_{1237}$ 、 $\text{C}_{620}\text{H}_{1241}$ 、 $\text{C}_{622}\text{H}_{1245}$ 、 $\text{C}_{624}\text{H}_{1249}$ 、 $\text{C}_{626}\text{H}_{1253}$ 、 $\text{C}_{628}\text{H}_{1257}$ 、 $\text{C}_{630}\text{H}_{1261}$ 、 $\text{C}_{632}\text{H}_{1265}$ 、 $\text{C}_{634}\text{H}_{1269}$ 、 $\text{C}_{636}\text{H}_{1273}$ 、 $\text{C}_{638}\text{H}_{1277}$ 、 $\text{C}_{640}\text{H}_{1281}$ 、 $\text{C}_{642}\text{H}_{1285}$ 、 $\text{C}_{644}\text{H}_{1289}$ 、 $\text{C}_{646}\text{H}_{1293}$ 、 $\text{C}_{648}\text{H}_{1297}$ 、 $\text{C}_{650}\text{H}_{1301}$ 、 $\text{C}_{652}\text{H}_{1305}$ 、 $\text{C}_{654}\text{H}_{1309}$ 、 $\text{C}_{656}\text{H}_{1313}$ 、 $\text{C}_{658}\text{H}_{1317}$ 、 $\text{C}_{660}\text{H}_{1321}$ 、 $\text{C}_{662}\text{H}_{1325}$ 、 $\text{C}_{664}\text{H}_{1329}$ 、 $\text{C}_{666}\text{H}_{1333}$ 、 $\text{C}_{668}\text{H}_{1337}$ 、 $\text{C}_{670}\text{H}_{1341}$ 、 $\text{C}_{672}\text{H}_{1345}$ 、 $\text{C}_{674}\text{H}_{1349}$ 、 $\text{C}_{676}\text{H}_{1353}$ 、 $\text{C}_{678}\text{H}_{1357}$ 、 $\text{C}_{680}\text{H}_{1361}$ 、 $\text{C}_{682}\text{H}_{1365}$ 、 $\text{C}_{684}\text{H}_{1369}$ 、 $\text{C}_{686}\text{H}_{1373}$ 、 $\text{C}_{688}\text{H}_{1377}$ 、 $\text{C}_{690}\text{H}_{1381}$ 、 $\text{C}_{692}\text{H}_{1385}$ 、 $\text{C}_{694}\text{H}_{1389}$ 、 $\text{C}_{696}\text{H}_{1393}$ 、 $\text{C}_{698}\text{H}_{1397}$ 、 $\text{C}_{700}\text{H}_{1401}$ 、 $\text{C}_{702}\text{H}_{1405}$ 、 $\text{C}_{704}\text{H}_{1409}$ 、 $\text{C}_{706}\text{H}_{1413}$ 、 $\text{C}_{708}\text{H}_{1417}$ 、 $\text{C}_{710}\text{H}_{1421}$ 、 $\text{C}_{712}\text{H}_{1425}$ 、 $\text{C}_{714}\text{H}_{1429}$ 、 $\text{C}_{716}\text{H}_{1433}$ 、 $\text{C}_{718}\text{H}_{1437}$ 、 $\text{C}_{720}\text{H}_{1441}$ 、 $\text{C}_{722}\text{H}_{1445}$ 、 $\text{C}_{724}\text{H}_{1449}$ 、 $\text{C}_{726}\text{H}_{1453}$ 、 $\text{C}_{728}\text{H}_{1457}$ 、 $\text{C}_{730}\text{H}_{1461}$ 、 $\text{C}_{732}\text{H}_{1465}$ 、 $\text{C}_{734}\text{H}_{1469}$ 、 $\text{C}_{736}\text{H}_{1473}$ 、 $\text{C}_{738}\text{H}_{1477}$ 、 $\text{C}_{740}\text{H}_{1481}$ 、 $\text{C}_{742}\text{H}_{1485}$ 、 $\text{C}_{744}\text{H}_{1489}$ 、 $\text{C}_{746}\text{H}_{1493}$ 、 $\text{C}_{748}\text{H}_{1497}$ 、 $\text{C}_{750}\text{H}_{1501}$ 、 $\text{C}_{752}\text{H}_{1505}$ 、 $\text{C}_{754}\text{H}_{1509}$ 、 $\text{C}_{756}\text{H}_{1513}$ 、 $\text{C}_{758}\text{H}_{1517}$ 、 $\text{C}_{760}\text{H}_{1521}$ 、 $\text{C}_{762}\text{H}_{1525}$ 、 $\text{C}_{764}\text{H}_{1529}$ 、 $\text{C}_{766}\text{H}_{1533}$ 、 $\text{C}_{768}\text{H}_{1537}$ 、 $\text{C}_{770}\text{H}_{1541}$ 、 $\text{C}_{772}\text{H}_{1545}$ 、 $\text{C}_{774}\text{H}_{1549}$ 、 $\text{C}_{776}\text{H}_{1553}$ 、 $\text{C}_{778}\text{H}_{1557}$ 、 $\text{C}_{780}\text{H}_{1561}$ 、 $\text{C}_{782}\text{H}_{1565}$ 、 $\text{C}_{784}\text{H}_{1569}$ 、 $\text{C}_{786}\text{H}_{1573}$ 、 $\text{C}_{788}\text{H}_{1577}$ 、 $\text{C}_{790}\text{H}_{1581}$ 、 $\text{C}_{792}\text{H}_{1585}$ 、 $\text{C}_{794}\text{H}_{1589}$ 、 $\text{C}_{796}\text{H}_{1593}$ 、 $\text{C}_{798}\text{H}_{1597}$ 、 $\text{C}_{800}\text{H}_{1601}$ 、 $\text{C}_{802}\text{H}_{1605}$ 、 $\text{C}_{804}\text{H}_{1609}$ 、 $\text{C}_{806}\text{H}_{1613}$ 、 $\text{C}_{808}\text{H}_{1617}$ 、 $\text{C}_{810}\text{H}_{1621}$ 、 $\text{C}_{812}\text{H}_{1625}$ 、 $\text{C}_{814}\text{H}_{1629}$ 、 $\text{C}_{816}\text{H}_{1633}$ 、 $\text{C}_{818}\text{H}_{1637}$ 、 $\text{C}_{820}\text{H}_{1641}$ 、 $\text{C}_{822}\text{H}_{1645}$ 、 $\text{C}_{824}\text{H}_{1649}$ 、 $\text{C}_{826}\text{H}_{1653}$ 、 $\text{C}_{828}\text{H}_{1657}$ 、 $\text{C}_{830}\text{H}_{1661}$ 、 $\text{C}_{832}\text{H}_{1665}$ 、 $\text{C}_{834}\text{H}_{1669}$ 、 $\text{C}_{836}\text{H}_{1673}$ 、 $\text{C}_{838}\text{H}_{1677}$ 、 $\text{C}_{840}\text{H}_{1681}$ 、 $\text{C}_{842}\text{H}_{1685}$ 、 $\text{C}_{844}\text{H}_{1689}$ 、 $\text{C}_{846}\text{H}_{1693}$ 、 $\text{C}_{848}\text{H}_{1697}$ 、 $\text{C}_{850}\text{H}_{1701}$ 、 $\text{C}_{852}\text{H}_{1705}$ 、 $\text{C}_{854}\text{H}_{1709}$ 、 $\text{C}_{856}\text{H}_{1713}$ 、 $\text{C}_{858}\text{H}_{1717}$ 、 $\text{C}_{860}\text{H}_{1721}$ 、 $\text{C}_{862}\text{H}_{1725}$ 、 $\text{C}_{864}\text{H}_{1729}$ 、 $\text{C}_{866}\text{H}_{1733}$ 、 $\text{C}_{868}\text{H}_{1737}$ 、 $\text{C}_{870}\text{H}_{1741}$ 、 $\text{C}_{872}\text{H}_{1745}$ 、 $\text{C}_{874}\text{H}_{1749}$ 、 $\text{C}_{876}\text{H}_{1753}$ 、 $\text{C}_{878}\text{H}_{1757}$ 、 $\text{C}_{880}\text{H}_{1761}$ 、 $\text{C}_{882}\text{H}_{1765}$ 、 $\text{C}_{884}\text{H}_{1769}$ 、 $\text{C}_{886}\text{H}_{1773}$ 、 $\text{C}_{888}\text{H}_{1777}$ 、 $\text{C}_{890}\text{H}_{1781}$ 、 $\text{C}_{892}\text{H}_{1785}$ 、 $\text{C}_{894}\text{H}_{1789}$ 、 $\text{C}_{896}\text{H}_{1793}$ 、 $\text{C}_{898}\text{H}_{1797}$ 、 $\text{C}_{900}\text{H}_{1801}$ 、 $\text{C}_{902}\text{H}_{1805}$ 、 $\text{C}_{904}\text{H}_{1809}$ 、 $\text{C}_{906}\text{H}_{1813}$ 、 $\text{C}_{908}\text{H}_{1817}$ 、 $\text{C}_{910}\text{H}_{1821}$ 、 $\text{C}_{912}\text{H}_{1825}$ 、 $\text{C}_{914}\text{H}_{1829}$ 、 $\text{C}_{916}\text{H}_{1833}$ 、 $\text{C}_{918}\text{H}_{1837}$ 、 $\text{C}_{920}\text{H}_{1841}$ 、 $\text{C}_{922}\text{H}_{1845}$ 、 $\text{C}_{924}\text{H}_{1849}$ 、 $\text{C}_{926}\text{H}_{1853}$ 、 $\text{C}_{928}\text{H}_{1857}$ 、 $\text{C}_{930}\text{H}_{1861}$ 、 $\text{C}_{932}\text{H}_{1865}$ 、 $\text{C}_{934}\text{H}_{1869}$ 、 $\text{C}_{936}\text{H}_{1873}$ 、 $\text{C}_{938}\text{H}_{1877}$ 、 $\text{C}_{940}\text{H}_{1881}$ 、 $\text{C}_{942}\text{H}_{1885}$ 、 $\text{C}_{944}\text{H}_{1889}$ 、 $\text{C}_{946}\text{H}_{1893}$ 、 $\text{C}_{948}\text{H}_{1897}$ 、 $\text{C}_{950}\text{H}_{1901}$ 、 $\text{C}_{952}\text{H}_{1905}$ 、 $\text{C}_{954}\text{H}_{1909}$ 、 $\text{C}_{956}\text{H}_{1913}$ 、 $\text{C}_{958}\text{H}_{1917}$

$-(CH_2)_gOCONH(CH_2)_RCH_3$ , もしくは  $R=R'=- (CH_2)_mOH$ ,  $-(CH_2)_nOCONH(CH_2)_RCH_3$ , 等が望ましい。これら側鎖官能基の長さとサイズは高分子結晶格子のサイズに反映し、 $-OH$ 基やウレタン基 $-OCONH-$ は分子内、間での水素結合形成に寄与するため高分子結晶の結晶度を支配する要素として働く。蒸着分子の基板として用いるこれら固相重合性脂肪族ジアセチレン化合物の厚さは特に限定されない。又、基板として用いるこれらジアセチレン化合物は光学素子との結合等のため石英ガラス、化合物半導体、金属上に付着させて用いる。基板形成は溶液塗布法、蒸着法のいずれでもよい。均一性等の観点からは蒸着法が望ましいが熱分解等の困難を伴う場合には溶液塗布によってもよいことは勿論である。

次に本発明で用いられる $\pi$ -電子共役系の両端に電子供与基、および電子受容基を各介する非線形有機被蒸着分子について説明する。

本発明で用いられる $\pi$ -電子共役系は、ベンゼ

定しないが配向性、光学特性を良好に発現させるためには蒸着膜厚が $100\text{Å} \sim 10\mu\text{m}$ 程度であることが望ましい。又、蒸着源温度は有機化合物の分解を避けるため著しい高温は望ましくない。

#### <実施例>

次に実施例により本発明を具体的に説明する。

用いた固相重合性脂肪族ジアセチレンモノマーの名称、化学式、形成方法、形成温度、膜厚を表1にまとめて示す。

ン、1,2-ジフェニルエチレン、1,2-ジフェニルアセチレン、1,4-ジフェニルジアセチレンが望ましい。又、電子供与基には、アミノ基、N-メチルアミノ基に代表されるN-アルキルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基に代表されるN,N-ジアルキルアミノ基、等が代表的であるがヒドロキシ基、アルコキシ基でもよい。一方、電子受容基には、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基、アルデヒド基、カルボキシル基、カルボニル基、等が挙げられる。

具体的な化合物としては特にこれ等に限定されないが、m,p-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、1-(4'-N,N'-ジメチルアミノフェニル)-4-(4"-ニトロフェニル)ジアセチレン、m-ジニトロベンゼン、2-ブロモ-4-ニトロアニリン、ホルミルニトロフェニルヒドラジン、ニトロ-4-フェニル-N-(メチルシアノメチル)アミンといった化合物が挙げられる。

本発明における被蒸着分子の蒸着方法は特に限

表 1

名 称	化 学 式	形 成 法	形成温度	膜 厚
4,6-decadiyne-1,10 diol	$R-C\equiv C-C\equiv C-R$ $R=(CH_2)_8, -OH$	真空蒸着	$110\pm 10^\circ C$	$400 \text{ \AA}$
tricoso-(10,12)-diynoic acid	$R-C\equiv C-C\equiv C-R'$ $R=(CH_2)_8, CH_3, R'=(CH_2)_8CO_2H$	真空蒸着	$50\pm 10^\circ C$	$400 \text{ \AA}$
diacetylene-4-Byfoxy-carbonylmethyl urethane	$R-C\equiv C-C\equiv C-R$ $R=(CH_2)_8, OCONHCH_2OCOC_4H_9$	真空蒸着	$> 120^\circ C$	$400 \text{ \AA}$

これらは全て石英ガラス上に形成した。各基板は形成後、大気中で200 W水銀ランプを用いて紫外線を照射し固相での重合を促進した。固相重合の完了したポリジアセチレン各試料の結晶性はX線回折法を用いて確認した。各々(0, 2n, 0)反射のみが観測され粉末原料とは明らかに異なる配向性を示した。

これら固相重合性脂肪族ポリジアセチレン結晶性薄膜の各々を基板として有機非線形光学材料である2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)を $2 \times 10^{-3}$  Torrの真空度で蒸着した。基板温度は室温、原料温度は90℃であった。2-メチル-4-ニトロアニリンの蒸着膜厚は500～2000 Åであった。

結晶性高分子薄膜上に蒸着された2-メチル-4-ニトロアニリンの結晶配向性はX線回折法で評価した。なお比較のために本発明で述べた固相

-4-ニトロアニリンを蒸着しX線回折法による評価を行った。これらの結果を表2に示す。

表 2

NO.1	基 板	蒸着化合物	蒸着化合物の* 配向度
1	4,6-decadiyne-1,10 diol	2-メチル-4-ニトロアニリン	> 5
2	tricoso-(10,12)-diynoic acid	*	> 5
3	diacetylene-4-Byfoxy-carbonylmethyl urethane	*	> 5
4	石英ガラス	*	2

\* 配向度は、X線回折法で得られる(112)回折強度の(020)回折強度に対する比として定義。

ここで(112)反射は2-メチル-4-ニト

と同一様に有機非線形光学材料である2-メチル-4-ニトロアニリンを蒸着しX線回折法による評価を行った。これらの結果を表2に示す。

と同一様に有機非線形光学材料である2-メチル-4-ニトロアニリンを蒸着しX線回折法による評価を行った。これらの結果を表2に示す。

している。ラングミュア・ブロッジェット法が基板の垂直方向に分子が配列するのとは異なり、本発明の方法では分子面が基板に対し平行方向に配列した配向状態を実現することができた。又、固相重合性脂肪族ジアセチレン結晶性薄膜基板上ではこれらの傾向が明らかに増大することを見い出した。

〈発明の効果〉

本発明の如く固相重合性脂肪族ポリジアセチレン結晶性蒸着膜もしくは結晶性塗布膜からなる基板上に、 $\pi$ -電子共役系の両端に電子供与基及び電子受容基を各々有する分子を蒸着することにより、同分子を一定の方向に配向積層させることが可能となったものである。

代理人 井堀士 杉 山 毅 至 (他 1 名)

- (19) Japanese Patent Office (JP)  
(12) The Laid-open Patents Gazette (A)  
(11) Japanese Patent Laid open Number 2-183230  
(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: G 02 F 1/35

C 08 F 38/00

Identification Codes: 504

MPU

Ministry Reference Numbers: 7348-2H

8416-4J

- (43) Date of Publication: July 17 1990  
Demand for Examination: not requested  
Number of Claims: 2  
(Total 5 pages {in the Japanese})

- (54) Title: Organic materials with non linear optical  
properties and a process for their manufacture.

(21) Application Number: 1-2599

(22) Date of Filing: January 9 1989

(72) Inventor: Y. Akagi

c/o Sha-pu Kabushiki-gaisha

Nagaikie-cho 22-ban 22-go, Abeno-ku, Osaka-

shi, Osaka-fu

(72) Inventor: M. Ishino

c/o Sha-pu Kabushiki-gaisha

Nagaikie-cho 22 ban 22 go, Abeno ku, Osaka-

shi, Osaka-fu

(72) Inventor: N. Inoue

c/o Sha-pu Kabushiki-gaisha

Nagaikie-cho 22 ban 22-go, Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka-fu

(72) Inventor: Y. Nakajima

c/o Sha-pu Kabushiki-gaisha

Nagaikie-cho 22-ban 22-go, Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka-fu

(71) Applicant: Sha-pu Kabushiki-gaisha (Sharp Corporation)

Nagaikie-cho 22 ban 22-go, Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka-fu

(74) Representative: Patent Attorney T. Sugiyama

1 other person

## DESCRIPTION

### 1. TITLE

Organic materials with non-linear optical properties and a process for their manufacture.

### 2. WHAT IS CLAIMED IS:

1. Organic materials with non-linear optical properties, characterized in that there is formed onto a thin film of a solid phase polymerizable aliphatic<sup>1</sup> diacetylene, which has been able to form a crystalline macromolecule by solid phase polymerization, laminated layers of molecules having a benzene ring framework, which is a  $\pi$ -electron conjugated system, with its two ends having an electron-donating group and an electron-accepting group.

2. Organic materials with non-linear optical properties, characterized in that there is formed, by a vacuum deposition process, onto a thin film of a solid phase<sup>2</sup> polymerizable aliphatic diacetylene, which has been able to form a crystalline macromolecule by solid phase<sup>3</sup> polymerization, layers of molecules having a benzene ring framework, which is a  $\pi$ -electron conjugated system, with its two ends having an electron-donating group and an electron-accepting group.

### 3. BACKGROUND OF THE INVENTION

#### (Industrial Field)

The invention relates to thin films of materials with non-linear optical properties and to a process for their manu-



(Description of the Related Art)

Organic compounds having electron-donating and electron-accepting groups interacting via a  $\pi$ -electron conjugated system are receiving attention as materials with non-linear optical properties from the viewpoints that they exhibit very much greater non-linear optical properties than inorganic compounds and organic compounds and also that they have the potential for comparatively free molecular designs.

However, it is necessary to orient these organic molecules and make them crystalline, in order to use these non-linear optical materials for practical devices which will produce non-linear optical properties, such as second harmonics, in large amounts. The conventional Langmuir-Blodgett (LB) process is already known as a process for the formation of thin oriented organic films. This process is characterized in that an organic molecule having, on the one hand, hydrophilic groups and, on the other hand, hydrophobic groups, deployed in a unimolecular form on a water surface, is in a condition whereby the organic molecule is standing perpendicularly on the water surface and is accumulated onto a suitable substrate. ~~it is usually possible to obtain thin films in~~ which the axes of the organic molecules are oriented in a direction perpendicular to the substrate.

However, there are the following restrictions on the organic molecules used in the LB process. Firstly, in order to express

necessary to carry out design and synthesis such that there is a balance between the hydrophilic and hydrophobic groups at the two ends of the organic molecule being used, which has long chain alkyl groups frameworks. Also the long chain alkyl groups extend over a few tens of ångströms, so that weak structural interactions at the two ends are not prevented. Furthermore, it cannot be disregarded that there are restrictions on the materials, in order for the manufacturing stages to be wet processes and that it takes much time to make a specified thickness, so that there is formation of a uni-molecular layer.

As well as the Langmuir-Blodgett process, there is also the vacuum deposition process for forming thin films. The vacuum deposition process is a dry process and it has recently become the general process for forming thin films of organic compounds. However, it is generally not easy to control the orientation of the molecules in this vacuum deposition process. This is a major problem when it is a result of the situation that it is impossible to select combinations of substrates for forming thin films and film substances whose crystal structures and lattice constants are closely similar, ~~as is the case when there are Group IV semiconductors,~~ compound semiconductors or inorganic compounds in general.

In order to solve this, there are processes for controlling the orientation of deposited organic molecules by using, for example, uniaxially stretched oriented polyester films as

(Problems to be Solved by the invention)

As described in the previous Section, the common problem presented with the related art is that it is difficult to obtain the substrates needed for the formation of the thin films, when good quality thin crystalline films are formed by either of the thin film-forming processes, the LB process or the vacuum deposition process. The purpose of the invention is to provide thin films of organic materials with non-linear optical properties, whose vacuum-deposited organic molecules are oriented to a high degree and whose non-linear optical properties are large, by using, as substrates for vacuum deposition, substrates comprising organic macromolecular materials whose affinity with vacuum deposited organic molecules is high and which are highly crystalline and highly oriented, without the substrates being formed from inorganic molecules, which have greatly differing chemical properties and geometric shapes, while using the vacuum deposition process, which is a practical means of thin film formation.

(The Means of Solving the Problems)

The invention, in order to realize the aforementioned purpose,  
~~is constructed from:~~

1. Organic materials with non-linear optical properties, characterized in that there is formed onto a thin film of a solid phase polymerizable aliphatic diacetylene, which has been able to form a crystalline macromolecule by solid phase

ring framework, which is a  $\pi$ -electron conjugated system, with its two ends having an electron-donating group and an electron-accepting group and

2. Organic materials with non-linear optical properties, characterized in that there is formed, by a vacuum deposition process, onto a thin film of a solid phase polymerizable aliphatic diacetylene, which has been able to form a crystalline macromolecule by solid phase" polymerization, layers of molecules having a benzene ring framework, which is a  $\pi$ -electron conjugated system, with its two ends having an electron-donating group and an electron-accepting group.

(Effects)

That is, it is recalled that, according to the invention, thin films of organic materials with non-linear optical properties can be provided, by laying down layers of deposited molecules oriented in a set direction, using solid-phase polymerizable aliphatic diacetylene compounds, from which highly crystalline thin films can be obtained, as substrates and using, as the deposited molecules, molecules having an aforementioned  $\pi$ -electron conjugated system, whose two ends have an electron-donating group and an electron-accepting group.

It is possible to prescribe the direction of orientation of the deposited molecules by using as a substrate, a thin film comprising an aliphatic diacetylene which has been able to polymerize in the solid phase, but the molecules have a

substrate arising from the Langmuir-Blodgett process and the orientation of the molecules has the potential to be controlled by the functional groups used in the side chains of the aliphatic diacetylenes used as substrates according to the invention.

The solid phase polymerizable aliphatic diacetylene compounds according to the invention have aliphatic functional groups at the two ends of the diacetylenes and are readily polymerized in the solid phase by heat or light, especially ultraviolet light, and the formation of crystals is targeted. The reactivity, for example, the rate of polymerization, of a diacetylene is known to be regulated in general by the types and sizes of side chain functional groups, but the crystallinity, on the other hand, depends on the chemical nature of the side chain functional groups. The chemical formulae of the aliphatic diacetylene compounds may generally be written as  $R-C\equiv C-C\equiv C-R'$  and desirable specific embodiments have  $R = -(CH_2)_nCH_3$ ,  $R' = -CH_2OH$ ,  $-(CH_2)_nCOOH$ ,  $-(CH_2)_nOCONH(CH_2)_mCH_3$ , or  $R = R' = -(CH_2)_nOH$ ,  $-(CH_2)_nOCONH(CH_2)_mCH_3$ , or the like. The length and size of these side chain functional groups influence the size of the macromolecular crystal lattices and the  $-OH$  group and the urethane group  $-OCONH-$  act as important factors in controlling the degree of crystallinity of the macromolecular crystals, due to their participation in the formation of intra- and inter-molecular hydrogen bonds. The thicknesses of the films of these solid phase polymerizable aliphatic diacetylenes, which are used as molecular substrates for Langmuir-Blodgett

especially limited. These diacetylenes which are used as substrates may be employed adhered to quartz glass, compounds which are semiconductors, or metals, in order to bond them to optical elements. The formation of the substrate may either be by coating a solution, or by a deposition process. From the viewpoint of uniformity and the like, a deposition process is desirable, but, where there are accompanying difficulties, for example, from thermal decomposition, there may naturally be coating from a solution.

A description will next be given of the non-linear organic deposition molecules, in which the electron-donating and electron-accepting groups at the two ends interact via the  $\pi$ -electron conjugated systems.

The  $\pi$ -electron conjugated systems used according to the invention are desirably benzene, 1,2-diphenylethylene, 1,2-diphenylacetylene and 1,4-diphenyldiacetylene. The electron-donating groups may typically be: amino groups; N-alkylamino groups, typified by N-methylamino groups; N,N-dialkylamino groups, typified by N,N-dimethylamino groups; hydroxyl groups and alkoxy groups. Examples of the electron-accepting groups which may be given are: nitro groups, cyano groups, thiocyno groups, aldehyde groups, carboxyl groups and carbonyl groups.

Specific embodiment compounds which may be given, without the invention being especially limited to these compounds, are the compounds termed meta- and para-substituted benzene.

nitroaniline, 1 [4' N,N'-dimethylaminophenyl]-4-(4"-nitrophenyl)diacetylene, *meta*-dinitrobenzene, 2-bromo-4-nitroaniline, formylnitrophenylhydrazine and nitro-4-phenyl-N-(methylcyano-methyl)amine.

The deposition process for the molecules being deposited according to the invention is not especially limited, but, in order to express the orientation and optical properties well, it is desirable to have the thicknesses of the deposited films approximately 100 Å to 10 µm. It is undesirable to have markedly high temperatures for the deposition: this avoids decomposition of the organic compounds.

(Examples)

The invention will be explained concretely below by means of Examples of its execution.

Table 1 lists the names, chemical formulae, formation processes, formation temperatures and film thicknesses of the solid phase polymerizable aliphatic diacetylenes used.

(Blank space below)

Table 1

Name	Chemical formula	Formation Process	Formation Temperature	Film Thickness
4,6-Decadiyne-1,10 diol	$R-C\equiv C-C\equiv C-R$ $R = (CH_2)_8-OH$	Vacuum deposition	$110^\circ \pm 10^\circ C$	400 Å
Tricos- (10,12)-diynoic acid	$R-C\equiv C-C\equiv C-R'$ $R = (CH_2)_8-CH_3$ $R' = (CH_2)_8-CO_2H$	Vacuum deposition	$50^\circ \pm 10^\circ C$	400 Å
Diacetylene-4-butoxy <sup>22</sup> carbon-ylmethyleurethane	$R-C\equiv C-C\equiv C-R$ $R = (CH_2)_8-OC(=O)NHCH_2OC(=O)C_4H_9$	Vacuum deposition	$>120^\circ C$	400 Å

These were all formed onto quartz glass. After forming each substrate, polymerization in the solid phase was promoted by irradiation with ultraviolet light, using a 200 W mercury lamp in air. The crystallinity of each polydiacetylene sample was ascertained using X-ray diffraction when the solid phase polymerizations were finished. Just the (0, 2n, 0) reflections were observed for each material: the powdered raw materials showed clearly different orientation properties.

Using each of these solid phase polymerizable aliphatic polydiacetylene crystalline thin films as substrates, 2-methyl-4-nitroaniline (MNA), which is an organic material with non-linear optical properties, was vacuum deposited at  $2 \times 10^{-5}$  torr. The substrate temperature was room temperature and the



raw material temperature was 90°C. The thicknesses of the 2-methyl-4-nitroaniline films deposited were 500 to 2000 Å.

The orientation of the crystals of 2-methyl-4-nitroaniline deposited on the crystalline macromolecular thin films were evaluated by means of X-ray diffraction. For comparison, the 2-methyl-4-nitroaniline organic material with non linear optical properties was vacuum deposited onto a substrate of untreated quartz glass, which had not had a solid phase polymeric polyacetylene described according to the invention deposited or coated onto it and this was appraised by means of X-ray diffraction. The results are given in Table 2.

Table 2

Number	Name	Compound Deposited	Degree of Orientation of Compound Deposited*
1	4,6-Decadiyne-1,10-diol	2-Methyl-4-nitroaniline	>5
2	Tricosa-(10,12)-diynoic acid	2-Methyl-4-nitroaniline	>5
3	Diacetylene-4-butoxy <sup>14</sup> carbonyl-methylurethane	2-Methyl-4-nitroaniline	>5
4	Quartz glass	2-Methyl-4-nitroaniline	1

\*The degree of orientation is defined as the ratio of the (11 $\bar{2}$ ) diffraction intensity to (020) diffraction intensity obtained by X-ray diffraction.

Here the strength of the (112) reflection shows how closely parallel the 2 methyl-4-nitroaniline molecular surface is to the polydiacetylene crystalline thin film substrate and the strength of the (020) reflection expresses the density of the

2-methyl-4-nitroaniline, which is in the condition that the molecular surface is oriented perpendicularly to the substrate surface. In the process according to the invention, it is possible to realize positioning whereby the molecular surface has an orientation parallel to the substrate, unlike the Langmuir-Blodgett process, where the positioning of the molecules is perpendicular to the substrate. It was discovered that these trends are clearly increased with solid phase polymerizable aliphatic diacetylene crystalline thin film substrates.

(Effects of the Invention)

It is possible to orient molecules of  $\pi$ -electron conjugated systems having electron-donating and electron-accepting groups at their two ends in a set orientation, by depositing these molecules onto a substrate comprising crystalline deposits or crystalline coatings of solid phase polymerizable aliphatic polydiacetylenes according to the invention.

Representative: Patent Attorney T. Sugiyama (1 other person)

## Translator's Report/Comments

Your ref: JP2183230

Your order of (date): 9/11/00

In translating the above text we have noted the following apparent errors/unclear passages which we have corrected or amended:

Page/para/line*	Comment
	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Throughout this Specification, the description "aliphatic diacetylenes" refers to diacetylenes substituted with aliphatic groups as described on page 7 of this translation.</li><li>2. The Japanese says "inherently".</li><li>3. The Japanese says "intrinsic".</li><li>4. The Japanese says "solid layer polymerization".</li><li>5. The Japanese says "Byfoxy".</li></ol>

\* This identification refers to the source text. Please note that the first paragraph is taken to be, where relevant, the end portion of a paragraph starting on the preceding page. Where the paragraph is stated, the line number relates to the particular paragraph. Where no paragraph is stated, the line number refers to the page margin line number.

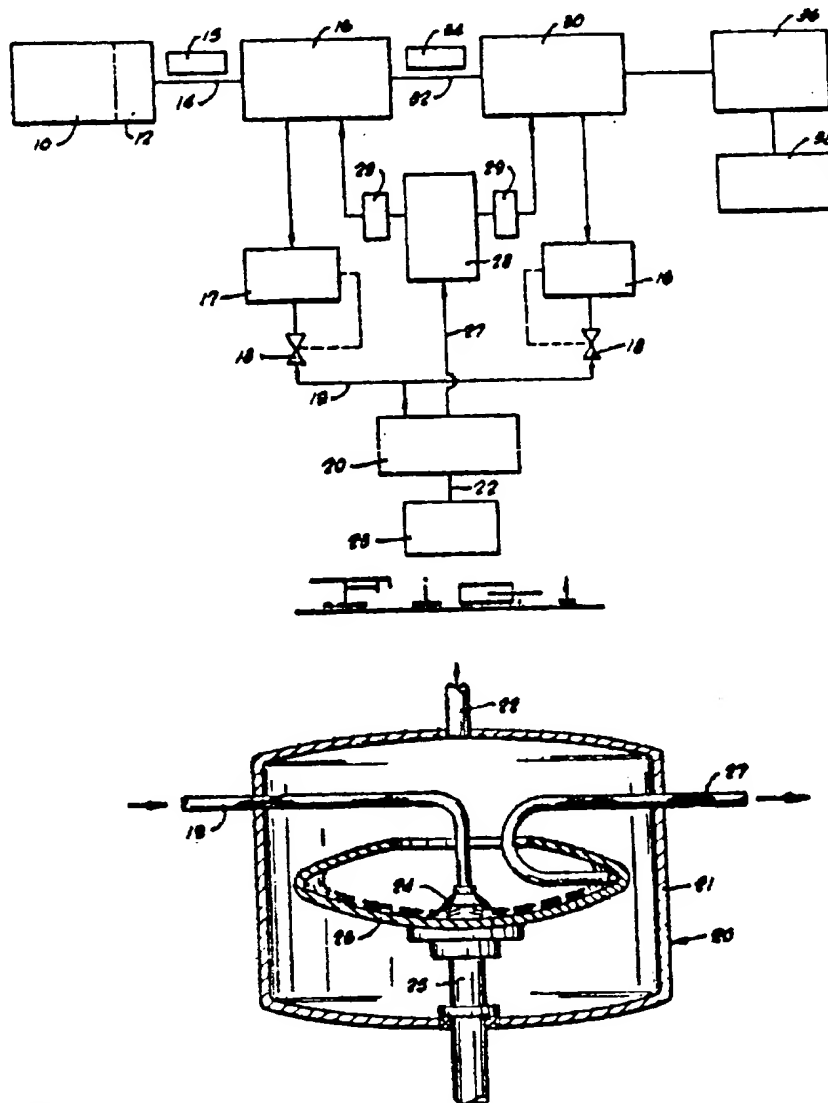


FIG-2

Bruxelles, le 26 septembre 1967  
P.Pon. : Société dite : CONFIDENTIAL OIL COMPANY